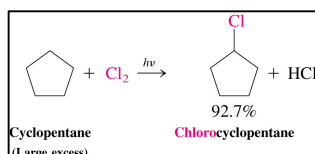


3-8. 合成化学的に意味を持つラジカル的ハロゲン化

如何に「選択的な」反応を行うのか？



シクロペンタンを大過剰に使うと塩素化を行うとクロロシクロペンタンが選択的に得られる(p134-135 のメタンの塩素化も参照)

・ジクロロ体やトリクロロ体が生成しても蒸留で分離可能

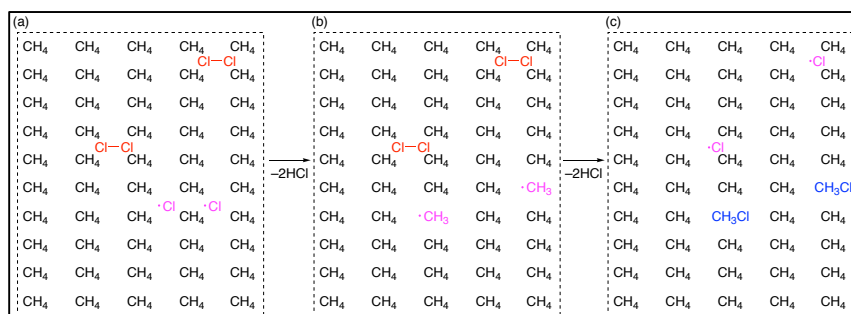
(a)光が当たって反応開始

(b)一部メチルラジカル生成

(c)メタンが非常に多いので次に生成する塩素原子がクロロメタンと出会う可能性は非常に低い

→

=

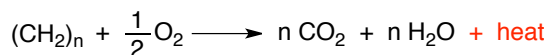


3-9. 塩素を含む合成化合物と成層圏のオゾン層

省略・読めばわかります

3-10. アルカンの燃焼と相対的安定性

燃焼熱とは＝



※教科書 p151 の反応式は 2 モルのアルカンの反応なので厳密に言うと燃焼熱の式ではない

※燃焼熱は高い精度で測定可能

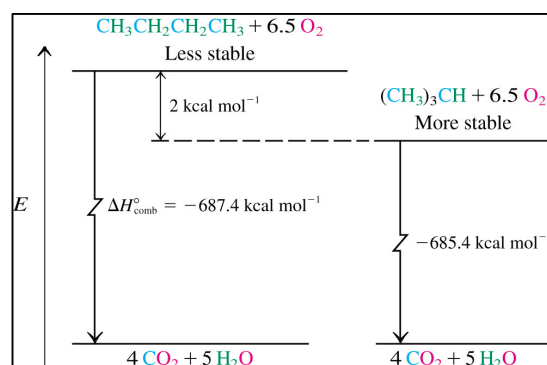
炭素と水素の数が同じ異性体でも燃焼熱は異なる

例：ブタンと 2-メチルプロパン

いずれも燃焼により $4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ を生成

燃焼熱が違う＝

燃焼熱が多い→

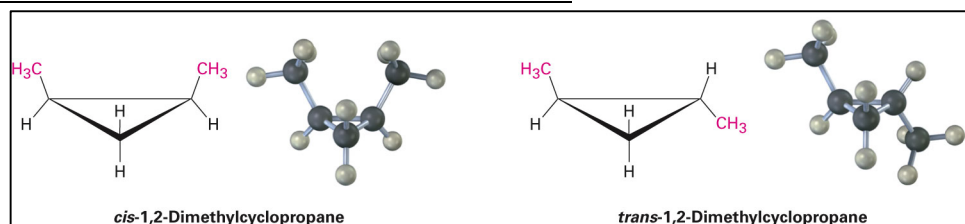


第4章 シクロアルカン

4-1. シクロアルカンの命名と物理的性質

命名法：省略・読めばわかります・理解していることが前提で試験問題を作成します

二置換シクロアルカンには異性体がある



cis:

trans:

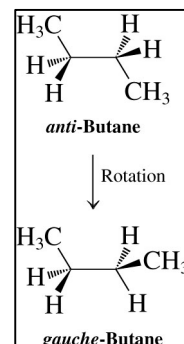
※二つの異性体は結合を切断して再結合しないと同一のものにはならない

=

※右の配座異性体とは異なることに注意

※構造異性体とは異なり結合順は同じ

※有機化合物の三次元的な構造と反応性についての考え方を



物理的性質:より剛直で対称性の高い環状化合物のほうが、London 相互作用が大きい(教科書記述)

=

・炭素数が偶数のものの方が空間的に詰まりやすい→分子が離れにくい

4-2. 環のひずみとシクロアルカンの構造

燃焼熱からシクロアルカンの環のひずみエネルギーを求める

(1) 直鎖アルカンの燃焼熱を比較して CH_2 ユニット 1 個分の燃焼熱を算出

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-530.6 \text{ kcal mol}^{-1}$	$\left. \begin{array}{l} -156.8 \text{ kcal mol}^{-1} \\ -157.8 \text{ kcal mol}^{-1} \\ -157.3 \text{ kcal mol}^{-1} \end{array} \right\}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-687.4 \text{ kcal mol}^{-1}$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-845.2 \text{ kcal mol}^{-1}$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-1002.5 \text{ kcal mol}^{-1}$	
	CH_2 1つごとの平均	$-157.4 \text{ kcal mol}^{-1}$

(2)

	ひずみがないとしたら
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = 3 \times (-157.4) = -472.2 \text{ kcal mol}^{-1}$
	実測値 $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -499.8 \text{ kcal mol}^{-1}$
	ひずみエネルギー = $499.8 - 472.2 = 27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$

これを理解した上で表 4-2 を見よ

右は表 4-2 の全体のひずみを棒グラフにしたもの

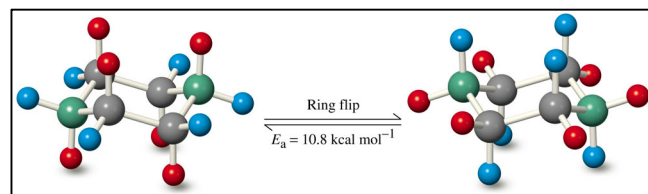
※ひずみエネルギーの大きさにより環を分類

小員環(炭素数 3-4)

通常環(炭素数 5-7)

中員環(炭素数 8-12)

大員環(炭素数 13 以上)



シクロプロパンの構造

・炭素 3 個は必ず同一平面上にある

=全ての C-C 結合は重なり形配座

→ がある(右図 A)

(ねじれ形配座ではないことに注意・誤訳の可能性あり?)

・C-C-C 角度は「見た目」が 60° (右図 B)で

sp^3 混成の結合角 109.5° (右図 A)から大きくずれている

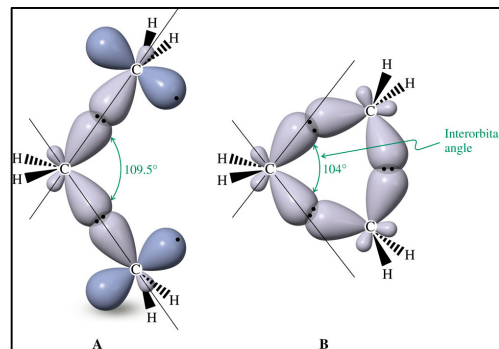
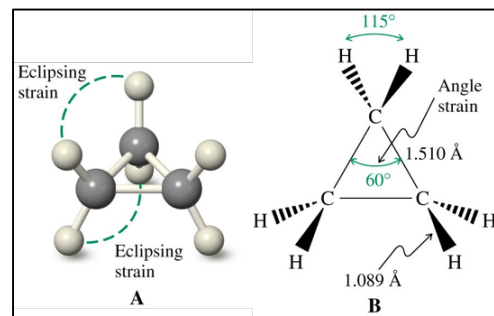
→結合角を小さくして曲げていけば環を形成できる(右図 B)が

この際に必要なエネルギーを

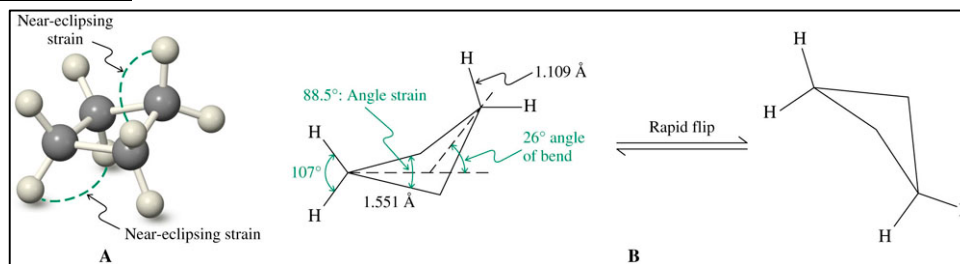
→実際は二つの sp^3 混成軌道が軸を共有せずに重なり

→シクロプロパンの C-C 結合は反応性が非常に高い

(65 kcal mol⁻¹, エタンは 90 kcal mol⁻¹)



シクロブタンの構造



・炭素 4 個は

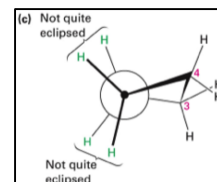
→もう一方の立体配座へと反転する

・シクロプロパンと歪みエネルギーは同程度

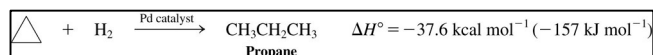
(シクロブタン : 63 kcal mol⁻¹ ・シクロプロパン : 65 kcal mol⁻¹)

・シクロプロパンよりも結合角ひずみは小さい(結合角 88.5°)

・完全な重なり型配座ではないので(右図)重なりひずみはシクロプロパンよりも小さい



※これらひずみのためにシクロプロパンもシクロブタンも触媒存在下で水素と反応して開環する

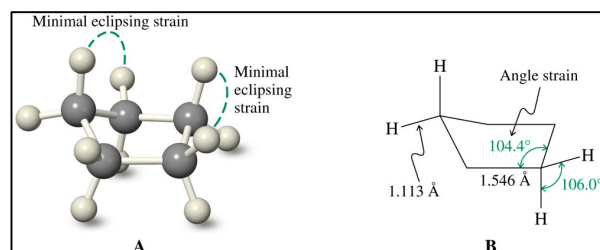


シクロペンタンの構造

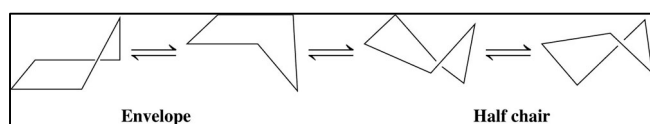
全ての炭素が平面になると重なりひずみが生じる

→これを解消すべく平面からずれた構造をとる

→結合角ひずみは増大、安定な配座は



になり、相互変換している

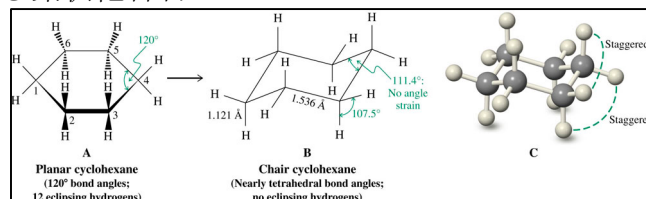
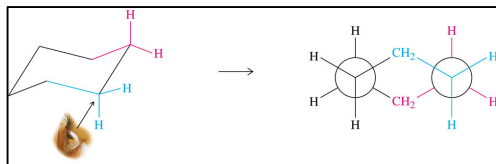


4-3. シクロヘキサン：ひずみのないシクロアルカン

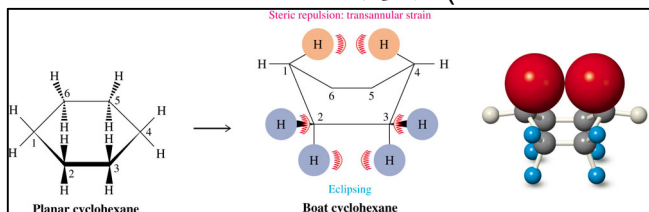
シクロヘキサンは有機化合物の中で最も広く見られる環状化合物

(平面構造は不安定)

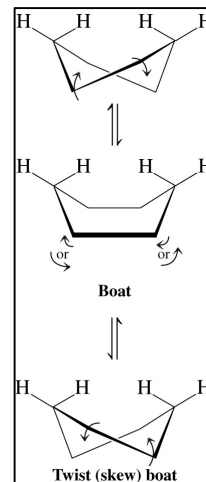
→



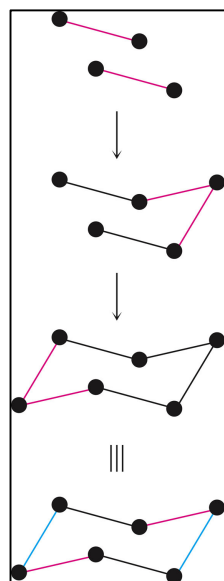
シクロヘキサンには少し不安定(6.9 kcal mol⁻¹)な配座として



- ・ 同じ側を向いた炭素上の水素が近いので渡環ひずみが生じる
- ・ 船底部分の水素が重なるため重なりひずみが生じる
- ・ 類似の不安定配座として もあり、舟形配座を経由して反転



※シクロヘキサンの書き方(必ずきれいなシクロヘキサンを書けるように練習すること)



- (1) 長さの同じ平行な二本の線分を右下がりを書く
＝シクロヘキサンのいす形配座において 4 個の炭素原子は同一平面上にある
- (2) いすの背もたれ部分を書く。この際、新しく書く二つの線分(C-C 結合)は同じ長さになるように書くときれいに書ける。
- (3) 残り 2 本の C-C 結合を書く。この際、新しく書く二つの線分(C-C 結合)は(2)で書いた 2 本と平行で長さが同じになるように書くときれいに書ける。

※シクロヘキサン環の下側の結合は
手前にある(太線で書かれることあり)ことを意識せよ。

練習：以下のスペースにシクロヘキサンのいす形配座を書き、左右逆のものについても書け。

シクロヘキサンのアキシアル結合とエクアトリアル結合

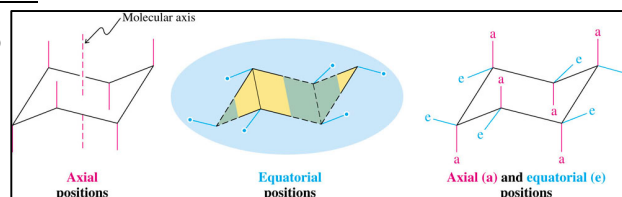
いす形シクロヘキサンの結合には二種類の位置がある

アキシアル(axial)位：

()

エクアトリアル(equatorial)位：回転軸を地軸

として見た場合の赤道方向の位置



シクロヘキサンの水素の書き方

アキシアル水素



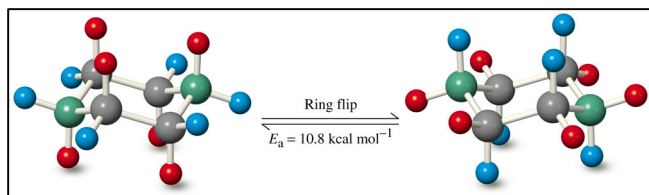
エクアトリアル水素



完成(水素は省略してあるが、試験では必ず書くこと)

※シクロヘキサン環の反転

シクロヘキサンは環の反転でアキシアル水素とエクアトリアル水素が入れ替わる



この際真ん中の4個の炭素の作る平行線は反転後には左右逆になっていることに注意

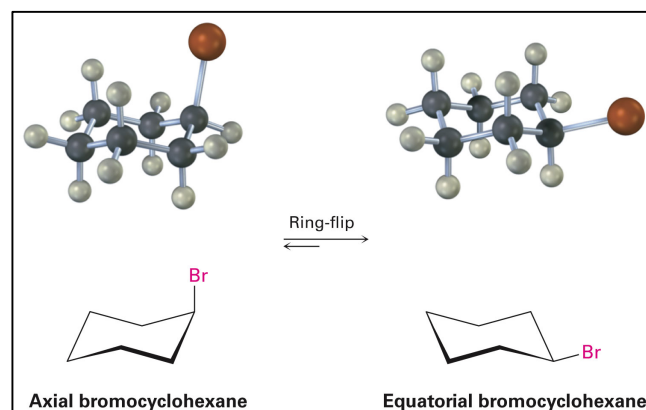
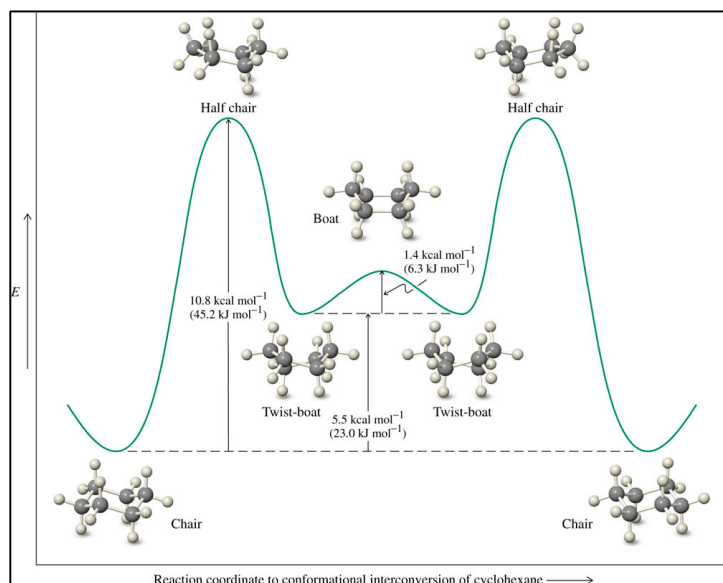
シクロヘキサン環の反転機構

いす型から半いす型遷移状態を経由してねじれ舟形に

ねじれ舟形から舟形遷移状態を経由して反転したねじれ舟形に

反転したねじれ舟形から舟形遷移状態を経由して反転したいす型に

これらのプロセスは1秒間に20万回起きている



ブロモシクロヘキサンの環反転が起こると、